

官山河流域地表水多环芳烃的分布特征及来源解析

王俊 刘源 徐成飞 季刚

江苏南大华兴环保科技股份有限公司, 中国·江苏 盐城 224001

摘要: 多环芳烃(PAHs)是一类广泛存在于大气、水体和土壤等环境介质中的一种典型持久性有机污染物,具有致癌、致畸和致突变的“三致效应”,会对生态环境造成严重的污染,对人体健康也有很大的隐患。论文通过采样测定湖北省丹江口市官山河流域地表水中的PAHs,分析可见研究区域内枯水期和丰水期PAHs的组成均以低环PAHs为主。通过PMF模型法进行源解析的结果显示:两季地表水PAHs的来源主要是石油泄漏和煤炭、生物质和汽油柴油燃烧的混合源。

关键词: 多环芳烃; 官山河流域; 来源解析; PMF模型

Distribution Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water of Guanshan River Basin

Jun Wang Yuan Liu Chengfei Xu Gang Ji

Jiangsu Nanda Huaxing Environmental Protection Technology Co., Ltd., Yancheng, Jiangsu, 224001, China

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a kind of typical persistent organic pollutants widely existing in the atmosphere, water and soil. They have carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects, which will cause serious pollution to the ecological environment and have great hidden dangers to human health. In this study, we collected and measured PAHs in surface water of Guanshan River Basin, located in Danjiangkou city, Hubei Province. The analysis showed that the composition of PAHs in the dry season and the wet season is mainly low-ring PAHs. PMF model show that the sources of PAHs in surface water in both seasons are mainly oil leakage and coal, biomass and diesel combustion sources.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons; Guanshan river basin; source analysis; PMF model

0 前言

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一种普遍存在于环境介质和生物体内的持久性有机污染物,具有“三致效应”^[1],并且相关研究表明多环芳烃还会对生物产生内分泌扰乱效应^[2]。多环芳烃在大气、水体及土壤等环境介质中广泛存在,其进入地表水体中主要是通过雨水径流、大气沉降、市政及工业废水排放和石油燃油泄漏等方式^[3]。多环芳烃主要来源包括自然源和人为源,其产生的原因可以主要归结为碳氢化合物的不完全燃烧。自然源包括燃烧(如火山爆发、森林失火等)以及生物合成(沉积物成岩过程、生物转化过程等),未经开采的能源原料中也含有大量的多环芳烃;而人为来源相对就比较复杂,也占据了PAHs来源的主要部分,主要包括:①燃烧源:包括石油及煤炭等燃料的不充分燃烧、生活垃圾的填埋焚烧、工业废物的不正规排放、飞机汽车等的尾气排放等。②石油源:原油在生产或使用过程中发生的泄漏^[4-6]。这些来源行为多为生产活动中偶然造成的,或者说是一些必要行为,很难在根源上控制。

随着经济的高速发展,城市化进程加快,越来越多的PAHs排放至环境中,对于自然生态造成了严重的污染。并

且根据近年来的研究文献中可知,除了环境介质以外,在生物体甚至人体中也有PAHs的检出^[7,8]。因此,环境中PAHs污染已经成为环保和科学研究领域的热点问题^[9-12]。

官山河流域位于湖北省丹江口市,是国家南水北调中线工程丹江口水库上游的重要支流。该河流紧邻武当山旅游风景区,流经多个饮用水源一级保护区,是当地灌溉农田和当地居民生活用水的主要水源地。但通过查阅文献,发现近年来没有对该区域多环芳烃污染进行详细的研究,并且官山河流域整体也符合小型流域的特点。因此本研究选定官山河为研究区,在上游、中游、下游根据分布特点采集40个地表水样品,对水体中PAHs含量的时空分布特征,污染来源和环境风险评价进行全方位的研究,希望能为丹江口水库上游流域水中PAHs污染的治理提供基础数据支持。

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究分别在丰水期(2021.9)和枯水期(2021.12)两次到达研究区进行样品的采集,结合研究区地形以及人类活动有可能导致污染的特点,共选取40个采样点。采集的水体样品均使用1L棕色玻璃采样瓶装取。取样瓶在实验室先使用超纯水冲洗3遍后烘干,取样前先用水样润洗2次。

水样装入带有冰袋的保温箱内，并在返回实验室后 48 小时内进行前处理。采样点具体位置如图 1 所示。其中，在第二次采样时 B32 点排污河道由于施工被挖毁了，枯水期只采集 39 个点位的样品。

1.2 样品预处理

本研究采用固相萃取法处理水样。有如下几个步骤：

- ①将采集的样品通过有机滤膜过滤，目的是去除水中悬浮杂质；
- ②将 C₁₈ 小柱连接至固相萃取装置，依次用二氯甲烷、甲醇、超纯水各 6mL 流过小柱，活化萃取柱，以提高萃取效率；
- ③取 1000mL 过滤后的水样用抽真空装置通过 C₁₈ 小柱，控制流速在 8mL/min 左右。待水样完全通过后，继续抽 15min，以排空 C₁₈ 小柱中的剩余水分；
- ④萃取后用 10mL 二氯甲烷洗脱小柱，洗脱液通过无水硫酸钠小柱后用氮吹仪浓缩至 1mL 左右，转入 2mL 样品瓶内待测。

1.3 仪器分析方法

测定仪器为 Agilent 7890A/5975C 型气质联用仪。分析 PAHs 时所用的 GC-MS 仪器分析条件：DB-5MS 色谱柱（30m×250μm×0.25μm）；进样方式：不分流进样；载气：氦气，流速为 1mL/min，升温程序：60℃保持 2min，以 10℃/min 速率至 120℃，保持 0min，以 4℃/min 速率升至 290℃，保持 10min；质谱条件：EI 源，温度：230℃，四级杆温度：150℃。

2 结果与讨论

2.1 水体中 PAHs 的污染水平

地表水中的 PAHs 多来源于周围生活污水的排放、工业废水的排放以及农田径流等。通过对官山河流域丰水期及枯水期两季 16 种多环芳烃污染物含量的监测，得出官山河流域地表水丰水期和枯水期两季 16 种多环芳烃的浓度，含量总体水平如图 2 所示。其中，丰水期总浓度范围为 3.567~107.591ng/L，平均浓度为 27.766ng/L。枯水期总浓度范围在 3.905~43.44ng/L，平均浓度为 12.772ng/L。

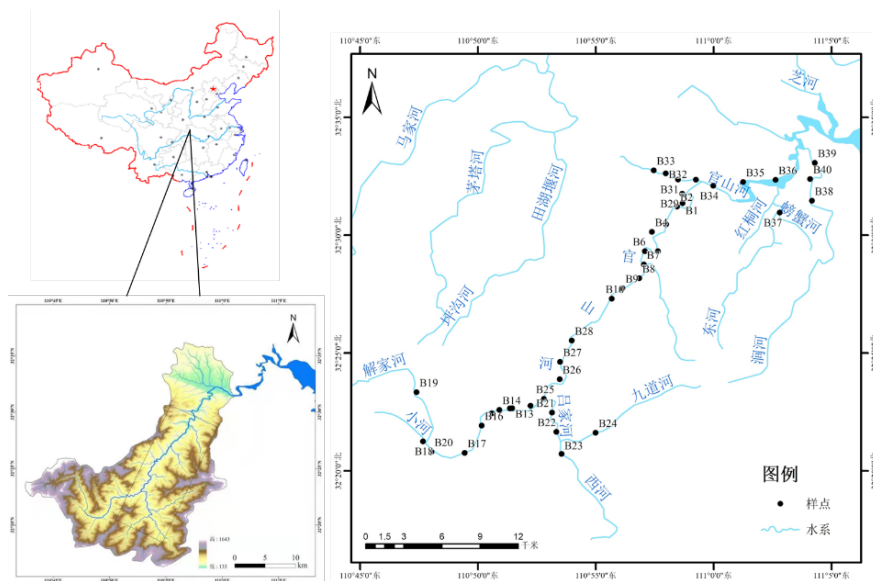


图 1 样品采样点位图

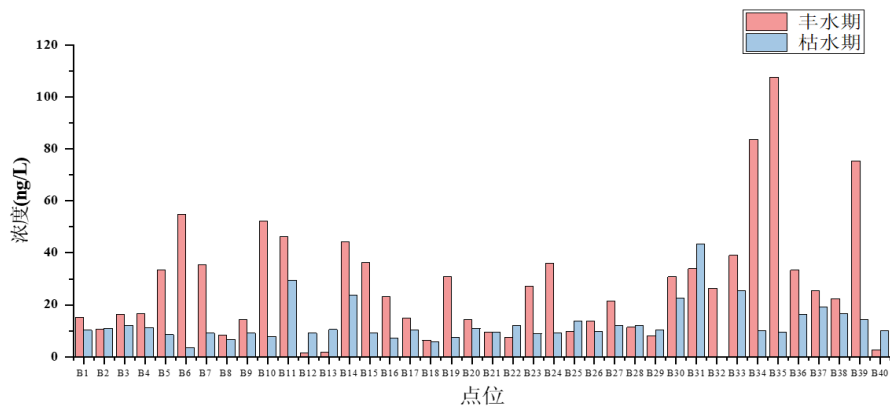


图 2 官山河流域各采样点两个水期多环芳烃总浓度

2.2 水体中 PAHs 的组分特征

根据环数的不同可以将 16 种多环芳烃分为低环 PAHs (Nap、Acy、Ace、Flu、Phe、Ant)，四 环 PAHs (Flt、Pyr、Chr、BaA) 和高环 PAHs (BkF、BbF、BaP、DBA、InP、BghiP)。官山河流域丰水期和枯水期 PAHs 总体含量中各环数多环芳烃的比例如图 3 所示，官山河流域地表水体中 16 种多环芳烃总体含量来讲以包括 2 环和 3 环的低环多环芳烃为主，两个水期的占比分别达到了 81% 和 78%，原因可能是低环的 PAHs 在水中的溶解度大于高环的 PAHs^[13]；而高环多环芳烃的占比较少，其中 6 环多环芳烃在两个水期仅为 2% 和 1%，5 环多环芳烃在两个水期占比为 6% 和 7%，4 环多环芳烃在两个水期之间的占比为 11% 和 14%。在两个水期之间，4 环多环芳烃的占比枯水期比丰水期上升了 3%，其他环 PAHs 的占比变化很小，两水期组分比例十分接近，这一结论与王喆^[14]对广西南宁近郊地表水中不同环数 PAHs 分布的组分特征十分相似。

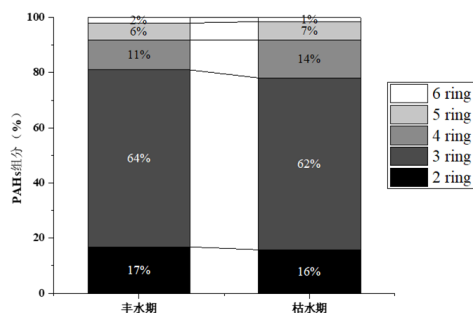


图 3 官山河流域地表水体不同环数 PAHs 百分比含量分布

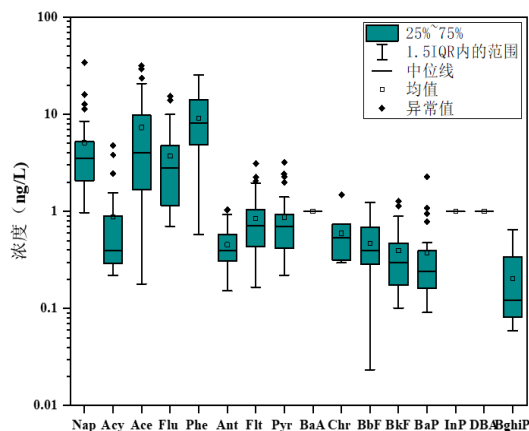


图 4 丰水期与枯水期水体中 16 种 PAHs 的浓度水平分析

PMF 5.0 运行前需要使用者对每个样品的各种单体化合物计算不确定度，本研究采用的计算不确定度的方法为 US EPA PMF 5.0 指导手册中推荐的公式：

$$U_{nc} = \sqrt{(U_{rel} \times C)^2 + (0.5 \times MDL)^2}$$

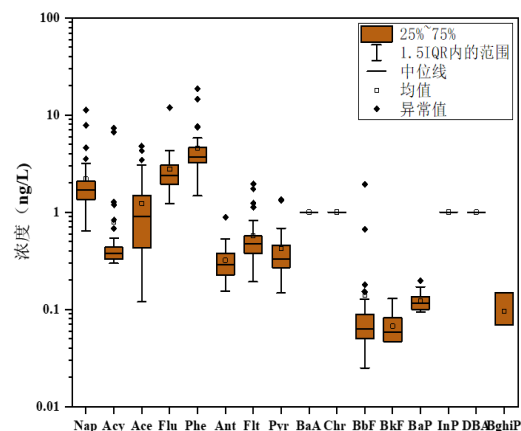
式中： U_{nc} ——单体 PAHs 的不确定度；

U_{rel} ——实测数据的相对不确定度，本研究以相对标准偏差 (RSD) 计^[17]；

官山河流域地表水体中 16 种多环芳烃各单体的浓度水平如图 4 所示。丰水期，除 BaA、InP 和 DBA 三种多环芳烃低于检出限以外，其余多环芳烃的检出率在 25%~100%，其中 Nap 在 40 个点位中均有检出，检出率达到了 100%，此外 Acy、Flu、Phe、Ant、Flt、Pyr、BbF、BkF 和 BaP 的检出率也均在 80% 之上。枯水期低于检出限的多环芳烃为 BaA、Chr、InP 和 DBA 四种，其余多环芳烃的检出率在 7.7%~100%，其中 Nap、Phe、Pyr 的检出率均为 100%，在各个采样点中全部检出。两水期各单体多环芳烃的浓度特点相似，NaP、Ace、Phe、Flt 和 BbF 五种多环芳烃在两期的检出率均达到了 90% 以上，总体而言，在丰枯两季，低环多环芳烃的检出率都要略高于高环多环芳烃，这与向鑫鑫^[15]的研究结果相似，他在研究区对多环芳烃进行检测，2 环和 3 环多环芳烃的检出率都达到了 80%，而 4~6 环多环芳烃的检出率在 40.8%~73.5%，处于相对较低水平。在官山河流域检测出的多环芳烃单体中，以低环为主，含量要远高于 4 环、5 环或 6 环多环芳烃。

2.3 水体中 PAHs 的来源解析

PMF 模型是 Paatero 在 1993 年开发的基于因子分析的定量源解析方法，具有不需要测量原指纹谱、分解矩阵中元素非负、可以利用数据标准偏差来进行优化等特点^[16]。目前该模型法已经被经常用于大气、水体和土壤等环境介质中多环芳烃的来源分析研究。本研究采用 US EPA 发布在官方网站上的 PMF 5.0 模型软件对官山河流域丰枯两季地表水样品中 PAHs 进行源解析。



C ——样品单体 PAHs 的实测浓度，未检出 (N.D.) 的数据以 1/2MDL 计；

MDL ——最低检出限。

利用此模型分析时，需要选取不同的因子数进行多次尝试运算，将因子数从 2 到 6 进行了测试，发现当枯水期选取 3 个因子，丰水期选取 4 个因子时，模型的拟合结果最为合理。枯水期和丰水期两季地表水 PMF 模型各污染源成分载荷图结果如图 5 和图 6 所示。

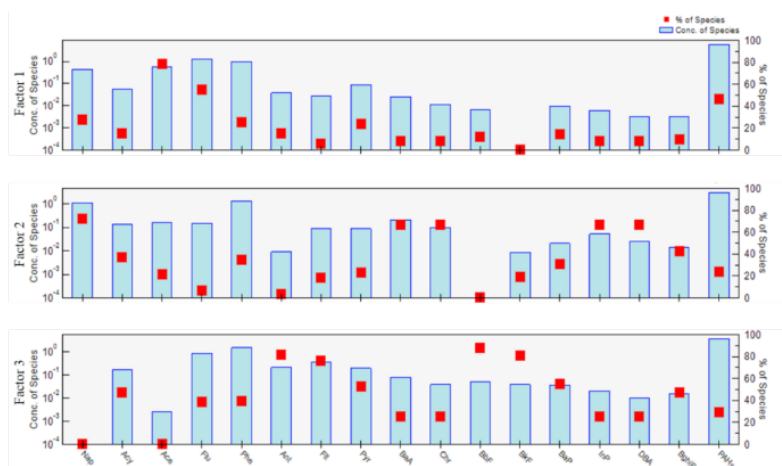


图 5 枯水期地表水 PMF 源成分谱

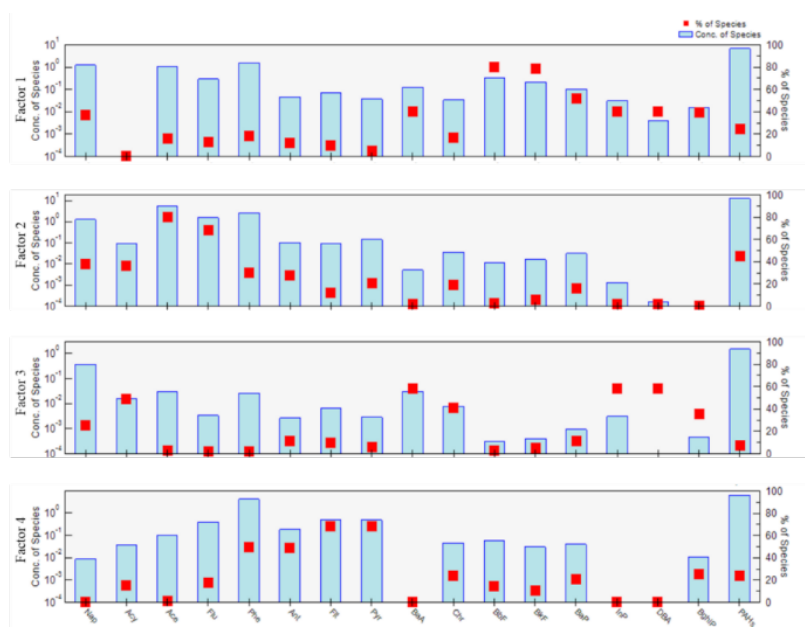


图 6 丰水期地表水 PMF 源成分谱

枯水期地表水 PMF 各因子成分由图 5 所示: 因子 1 中, Ace、Flu、Nap 和 Phe 具有较大载荷, 其中 Ace 和 Nap 是石油产品泄漏或挥发的特征物质, Flu 和 Phe 是木材和煤炭不完全燃烧的产物, 故因子 1 可以代表石油泄漏和煤炭 / 木材燃烧源的混合源。因子 2 中, 具有较大载荷的多环芳烃单体有 BaA、Chr、BaP、InP、DBA、BghiP、BbF 和 Nap 等, 其中 BaP、DBA 和 BghiP 是汽油不完全燃烧的代表产物, 而 BaA 和 Chr 来源于柴油内燃机燃烧, InP 和 BbF 是柴油不完全燃烧的产物, 因此因子 2 可以归为交通污染源。因子 3 中, 占据较大载荷的是 Ant、Flt、Pyr、BbF、BkF 和 BaP, 其中 Ant 是煤炭燃烧的一种特征产物, 而其余多环芳烃基本来自汽油和柴油的不完全燃烧, 因此可将因子 3 归纳为煤炭燃烧和汽油、柴油燃料燃烧的混合源。

丰水期地表水 PMF 各因子成分由图 6 所示: 因子 1 中, BaA、BbF、BkF、BaP、InP、DBA 和 BghiP 占据主要的载荷,

其中 BaP、DBA 和 BghiP 为汽油不完全燃烧的代表性产物, BbF、BkF、BaP 和 InP 为柴油不完全燃烧的代表性产物, 因此可以将因子 1 归纳为交通排放污染源。因子 2 中, 具有较大载荷的多环芳烃单体为 Nap、Acy、Ace、Flu、Phe 等, 主要为 2~3 环多环芳烃, 其中 Nap、Acy 和 Ace 为石油泄漏或挥发的特征物质, Flu 和 Phe 则是木材、煤炭不完全燃烧的特征产物, 因此可将因子 2 归为石油泄漏和煤炭 / 木材燃烧源的混合源。因子 3 中, 具有较大载荷的为 Nap、Acy、BaA、Chr、InP 和 DBA 等, 其中 Nap 和 Acy 为石油产生泄漏的特征物质, BaA、Chr、InP 和 DBA 则为汽油或柴油不完全燃烧的产物, 因此可将因子 3 归纳为石油泄漏和燃料不完全燃烧的混合源。因子 4 中, 具有较大载荷的为 Phe、Ant、Flt 和 Pyr, 其中 Phe 和 Ant 是煤炭燃烧的代表物质, Flt 和 Pyr 为柴油燃烧的产物, 因此将因子 4 归为煤炭、柴油的燃烧源。

各因子来源贡献如图 7 所示, 枯水期地表水中 PAHs 来源及占比分别为: 石油泄漏和煤炭 / 木材燃烧源的混合源为 46.7%, 煤炭燃烧和汽油、柴油燃料燃烧的混合源占 29.1%, 交通排放源为 24.2%。枯水期煤炭和汽柴油等燃烧是官山河流域地表水 PAHs 的主要来源, 这与冬季采暖、煤炭等燃料使用量增加有一定关系。丰水期地表水中 PAHs 来源及占比分别为: 交通排放源为 24.4%, 石油泄漏和煤炭 / 木材燃烧源的混合源为 45.1%, 石油泄漏和燃料不完全燃烧的混合源占 7.1%, 煤炭、柴油的燃烧源占 23.4%, 丰水期石油泄漏和煤炭 / 木材的燃烧仍然是官山河流域地表水 PAHs 最为主要的来源途径。总体来讲, 官山河流域地表水中多环芳烃的来源以石油泄漏和煤炭、汽油柴油燃烧两种途径为主, 表现为石油和煤炭燃料燃烧的混合源, 这与比值法分析的结果相近。

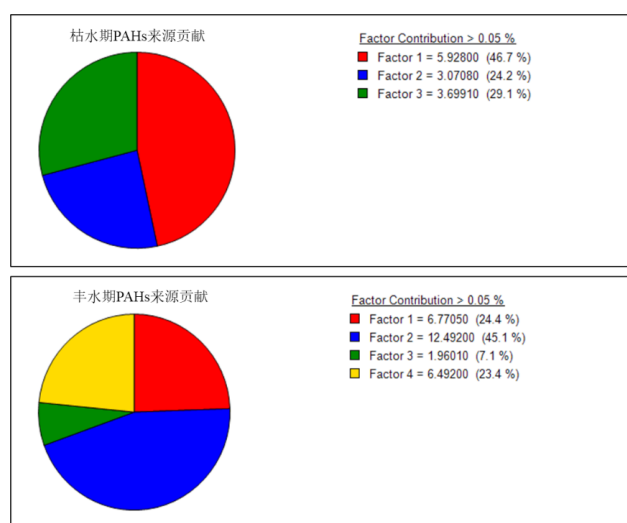


图 7 丰枯两季地表水 PAHs 来源比例分布图

3 结论

本研究对官山河流域地表水体中多环芳烃污染的分布特征、与环境基本因子的相关性及来源解析等方面进行了研究, 得到了以下主要结论:

①官山河流域地表水中丰水期和枯水期两季 16 种多环芳烃的总浓度范围分别为 3.57~107.59ng/L 和 3.91~43.44ng/L, 平均浓度水平分别为 27.77ng/L 和 12.77ng/L。

②从组分特征来看, 丰水期和枯水期中 PAHs 的含量均以 2 或 3 环的低环多环芳烃为主。

③通过 PMF 模型法的源解析结果显示: 两季地表水 PAHs 的来源主要是石油泄漏和煤炭、生物质和汽油柴油燃烧的混合源。

参考文献:

[1] Guo W, He M C, Yang Z F, et al. Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,164(2):1379-1385.

[2] Wenzl T, Simon R, Anklam E, et al. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union[J]. Trends in Analytical Chemistry,2006,25(7):716-725.

[3] Guo W, He M C, Yang Z F. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China[J]. Chemosphere, 2007(68):93-104.

[4] 蒋煜峰,胡雪菲,王蓓蕾,等.兰州市西固区土壤中PAHs污染特征及来源解析[J].环境科学研究,2014,27(10):1164-1171.

[5] 俞飞,林玉锁.城市典型工业生产区及附近居住区土壤中PAHs污染特征[J].生态环境,2005,14(1):6-9.

[6] 孙少艾,李洋,周轶,等.基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中PAHs分布研究[J].环境科学,2012,33(11):4018-4024.

[7] Ke C L, Gu Y G, Liu Q, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine organisms from South China Sea: Occurrence, sources, and human health implications[J]. Marine Pollution Bulletin,2017,117(1-2):507-511.

[8] Wang W, Wu F Y, Zheng J S, et al. Risk assessments of PAHs and Hg exposure via settled house dust and street dust, linking with their correlations in human hair[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013(263):627-637.

[9] Larsen R K, Baker J E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods[J]. Environ Sci Technol,2003(37):1873-1881.

[10] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China[J]. Water Research,2004(38):3559-3565.

[11] Ravindra K, Sokhi R, Van G R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation[J]. Atmos. Environ,2008(42):2895-2921.

[12] Deng H M, Peng P A, Huang W L, et al. Distribution and loadings of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xijiang River in Guangdong, South China[J]. Chemosphere,2006(64):1402-1408.

[13] Jiang Y F, Wang X T, Wu M H, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soil of Shanghai, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2011(183):142-144.

[14] 王喆,卢丽,夏日元.城市近郊型地下水中多环芳烃分布规律与来源解析[J].环境化学,2015,34(11):2096-2102.

[15] 向鑫鑫.沈抚新区地下水和土壤剖面层中多环芳烃的迁移、来源和生态健康风险评价[D].北京:北京交通大学,2020.

[16] Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values[J]. Environmetrics,1994,5(2):111-126.

[17] 杨威,郎印海,李国梁,等.胶州湾湿地土壤多环芳烃分布及健康风险评价[J].环境化学,2013,32(10):1989-1990.